Studien

über die

freiwillige Zersetzung fett- und eiweisshaltiger Bestandteile des tierischen Organismus.

Ein Beitrag zur Beurteilung der im Verkehre befindlichen Fleischwaren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayr. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 11. Dezember 1899

von

Wilhelm Bouhon

aus Mühlheim a. Rhein.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

München 1900.

Druck von G. Hafner, Theresienstrasse 27.

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser.

Die Kenntnis der als Ptomaine oder Cadaveralkaloide bezeichneten, basischen Fäulnisprodukte erstreckt sich erst auf die letzten dreissig Jahre. So war es zuerst F. Selmi, der in den Jahren 1870/71 bei, nach der Stas-Otto'schen Methode ausgeführten, forensischen Arbeiten basische Körper erhielt, die zwar die allgemeinen Alkaloidreaktionen zeigten, jedoch nicht die Spezialreaktionen irgend eines bestimmten Pflanzenalkaloids gaben Selmi betrachtet diese basische Verbindungen als solche, die im tierischen Organismus selbst entstehen, weil er dieselben sowohl aus gefaulten als auch aus frischen Eingeweiden beim Behandeln derselben nach der Stas-Otto'schen Methode erhielt.

Zwar waren schon vor Selmi's Entdeckung Angaben über Fäulnisprodukte gemacht worden, die gelegentlich gerichtlich chemischer Untersuchungen erhalten wurden; jedoch ist Selmi der erste gewesen, der diese Körper als Basen bezeichnete.

Mit dem Namen „Fäulnisgift" belegt Panum eine Substanz, die er schon in den fünfziger Jahren isolirte, und die eine dem Curare und Schlangengift ähnliche, physiologische Wirkung besass. Diesem „Fäulnisgift" begegneten auch noch spätere Forscher, unter anderen Schwenninger, Hemmer, Weber, Stich, Thiersch, Billroth und Fischer. Die Untersuchungen aller dieser Forscher stimmen dahin überein, dass dieses Gift chemischer Natur sei. Sie nannten es Sepsin (später Septicin). Jedoch gelang es ihnen nicht ein Produkt zu erhalten, das immer dieselbe Zusammensetzung besessen hätte.

Bergmann und Schmiedeberg erhielten aus gefaulter Hefe eine krystallisirende Substanz, ebenfalls Sepsin, die jedoch chemisch auch nicht näher charakterisirt werden konnte.

Im Jahre 1866 isolirten Bence Jones und Dupré aus Aetherausschüttelungen aus alkalisch gemachten, faulen Organ-

teilen eine nicht krystallisirende Substanz, die in wässriger, schwefelsaurer Lösung, ähnlich dem Chinin, fluorescirte, und die mit den allgemeinen Alkaloidreagentien Fällungen gab. Wegen ersterer Eigenschaft bezeichneten sie diese alkaloidale Substanz als „animalisches Chinioidin“ [1]).

Zuelzer und Sonnenschein stellten 1869 sowohl aus verschiedenen anatomischen Präparaten, als auch aus Fleischteilen, die fünf bis sechs Wochen bei etwa 25° im Wasser gefault waren, nach dem Stas-Otto'schen Verfahren geringe Mengen einer krystallinischen Substanz dar, die sich gegen Alkaloidreagentien und in physiologischer Hinsicht dem Atropin ähnlich verhielt. Sie nannten dieselbe deshalb Ptomatropin.

Nach derselben Methode gelang es 1871 Roersch und Fassbender aus Leber, Milz und Nieren einer Leiche einen Körper zu isoliren, der wie ein Alkaloid reagierte, und sowohl aus saurer wie auch aus alkalischer Lösung in Aether überging. Auch aus frischer Ochsenleber erhielten dieselben einen alkaloidähnlichen Körper, der sich mit Aether aus saurer und alkalischer Lösung ausschütteln liess [2]).

Auch Guming gelang es aus gesunder, gekochter Leber einen solchen Körper zu isoliren.

Eine andere stark basische, ölige und sehr flüchtige Substanz extrahirte Schwanert 1871 nach der Stas-Otto'schen Methode aus den Unterleibsorganen einer Leiche, und fand seine Vermutung, dass dieses nach Propylamin riechende Oel weder Nicotin noch Coniin, sondern nur ein Fäulnisalkaloid sein könne, bestätigt, als er dasselbe Oel auch aus nicht verdächtigen Teilen derselben und anderer Leichen erhielt.

Nach den Veröffentlichungen von Roersch u. Fassbender und Schwanert wurden dann noch in den Jahren 1874 und 75 von Gude, Brix, Hager, Elsner, Helm und Oldekop, ähnliche Beobachtungen über Ptomaine gemacht.

Einen coniinartigen Körper fanden die Gerichtschemiker nach der Stas-Otto'schen Methode in den Leichenteilen des Bäckers Krebs (Vergiftungsprozess Krebs-Brandes 1874), und

---

[1]) Ztsch. f. Ch. 1866, 348.

[2]) Ber. d. d. ch. Ges. 1874, 1064.

hielten denselben sogar für Coniin, bis Otto in seinem Obergutachten zeigte, dass der fragliche Körper weder Coniin noch Nicotin, vielmehr nur ein Fäulnisalkaloid sei.

Dieses sogenannte „Leichenconiin" wurde auch noch von anderen Forschern wie Selmi, Marquart, Gantier, Liebermann, Bouradel und Boutmy beschrieben.

So wurden noch verschiedene alkaloidähnliche Körper gefunden, ohne dass jedoch jemals ein chemisch genau charakterisirtes Ptomain vorgelegen hätte.

Selmi war der erste, der seine Arbeiten veröffentlichte, und so wurden kurze Zeit nach dieser ersten Veröffentlichung auch die vorhin erwähnten Beobachtungen mitgeteilt.

Selmi gab jenen basischen Körpern auch die Namen Cadaveralkaloide oder Ptomaine, eine Bezeichnung, die bis heute beibehalten worden ist. Er unterschied in seinen, im Jahre 1878 zusammengestellten „Untersuchungen" folgende fünf Gruppen von Ptomainen:

1. Ptomaine, die aus saurer,
2. Ptomaine, die aus alkalischer Lösung in Aether,
3. Ptomaine, die aus alkalischer Lösung in Chloroform,
4. Ptomaine, die aus alkalischer Lösung in Amylalcohol,
5. Ptomane, die in keines dieser Lösungsmittel übergehen.

Die zum Ausschütteln gelangenden Extrakte werden nach dem Stas-Otto'schen Verfahren dargestellt.

Aber auch das Dragendorf'sche Verfahren wurde zur Isolirung von Ptomainen angewendet. So war es Dragendorf, Köbrich und Graebner, die aus Ausschüttungen mittelst Petroläther, Benzin, Chloroform und Amylalkohol aus saurer wie alkalischer Lösung Verdunstungsrückstände erhielten, die wie Alkaloide reagirten. Jedoch waren die Mengen dieser, aus faulen Organteilen gewonnenen Ptomaine immer nur so gering, dass dieselben kaum charakterisirt, viel weniger analysirt werden konnten.

Der erste Forscher, der eine Formel für ein Ptomaine aufstellte war Nencki. Im Jahre 1876 erhielt derselbe, indem er Gelatine mit Pankreas faulen liess, aus diesem Gemenge nach der Stas-Otto'schen Methode eine Base von der Formel $C_5 H_{11} N$,

die er Collidin nannte. Dieses Gollidin ist also das erste Ptomain, das so zusagen analysenrein vorlag.

Im Jahre 1881 isolirten Gantier und Étard aus gefaulten Makrelen zwei pyridinartige Basen, von der Zusammensetzung $C_9H_{13}N$ und $C_8H_{13}N$. Diese beiden Basen, sowie das Collidin besitzen einen wirklichen Werth für die Chemie. Alle vorher erwähnten Fäulnisprodukte kann man eigentlich nicht ohne weiteres als Ptomaine ansprechen, da dieselben doch zumeist nur als mehr oder weniger reine Fäulnisextrakte vorlagen.

Es folgen nunmehr Arbeiten über Ptomaine von Guareschi und Mosso und namentlich von Brieger. Wir finden in denselben Angaben über Isolirungen von Ptomainen, sowie bei einzelnen der letzteren sogar Konstitutionsformeln.

Solche Cadaveralkaloide wurden von nun an nicht allein aus Fleisch, Fischen, Muscheln etc. einerseits, aus Hefe, Käse, Leim, Eiweisskörpern etc. andererseits als deren Fäulnisprodukte, sondern auch aus Häringslacke, Leberthran, Bakterienkulturen, gegohrenen Flüssigkeiten, pathologischem Harne und aus Eiter isolirt.

Jetzt ist allgemein die Anschauung verbreitet, dass die Ptomaine Stoffwechselprodukte von Bakterien seien. Die erste Veranlassung dazu gab Vaughan, indem er im verdorbenen Käse das Tyrotoxicon nachwies.

Man unterscheidet heute Ptomaine und Leukomaine, und zwar sind erstere aufzufassen als stickstoffhaltige Verbindungen, die einmal bei der Fäulnis tierischer Organe, Eiweisskörper etc. entstehen, und die dann noch in pathologischen Fällen im Tierorganismus vorkommen. Leukomaine sind stickstoffhaltige Verbindungen, die permanent im Tierkörper als normale Stoffwechselprodukte der Eiweisskörper entstehen und grösstenteils aus demselben auf irgend eine Weise eliminirt werden. In beiden Klassen finden wir sowohl giftige, als auch indifferente Körper.

Für die vorliegende Arbeit kommen nur diejenigen Ptomaine in Betracht, die aus faulen Leichenteilen, faulem Fleische und aus faulen oder verdorbenen Fleischwaren isolirt worden sind. Dieselben mögen in Folgendem kurz erwähnt werden.

Vorab sind es meistens nur Basen, die Brieger nach seinem Verfahren isolirte[1]).

Zunächst fand derselbe, indem er verschiedene Fleischsorten, fein zerhackt und mit Wasser verrührt der Wirkung von Fäulnisfermenten bei Brütetemperatur sechs Tage lang aussetzte, Neuridin, eine giftige Base von der Formel $C_5H_{14}N_2$, deren salzsaures Salz in wässriger Lösung mit den verschiedensten Alkaloidreagentien Niederschläge giebt, und welch letzteres mit Platinchlorid ein in gut ausgebildeten Nadeln krystallisirendes Doppelsalz liefert.

Cholin und Neurin konnte Brieger aus menschlichen, drüsigen Organen, wie Leber, Niere, Milz und Herz, isoliren, falls die Fäulnis noch nicht zu weit vorgeschritten war.

Zwei zuerst von Brieger isolirte Ptomaine sind das Cadaverin und Putrescin, die derselbe sowohl aus menschlichen Leichenteilen, als auch aus faulem Fischfleische gewann. Beide sind nur wenig giftig.

Das Cadaverin ist identisch mit dem von Ladenburg zuerst dargestellten Pentamethylendiamin[2]). Die freie Base ist eine dicke ölige Flüssigkeit, von an Coniin erinnerndem Geruche. Brieger vermuthet, dass sie wohl diejenige Base sein dürfte, die schon früher als „Leichenconiin" bezeichnet wurde. Das salzsaure Salz stellt Krystallnadeln dar, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether-Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether.

Putrescin $C_4H_{12}N_2$ ist indentisch mit Tetramethylendiamin[3]).

Zusammen mit Cadaverin und Putrescin fand Brieger noch Saprin $C_5H_{14}N_2$. Dasselbe besitzt dieselbe prozentische Zusammensetzung und empirische Formel wie Cadaverin, unterscheidet sich aber von diesem durch verschiedenes Verhalten des Platinchloriddoppelsalzes, sowie gegen Goldchlorid. Ob dieses übrigens ungiftige Ptomain auch ein Diamin ist, konnte bis jetzt nicht festgestellt werden.

---

[1]) Brieger, Ueber Ptomaine.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1887, 2216.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 1888, 2938.

Ein ebenfalls aus faulen Leichenteilen isolirtes aber giftiges Ptomain ist das Mydalein, dessen Formel nicht ermittelt werden konnte, da Brieger nur geringe Mengen des reinen Körpers in Händen hatte, die er zu physiologischen Versuchen verwendete.

Aus bei Luftabschluss gefaulten, menschlichen Leichenteilen wurde die stark alkalisch reagirende Blase Mydin, $C_8H_{11}NO$ isolirt. die sich nicht unzersetzt destilliren lässt. Die salzsaure Verbindung reduzirt stark, z. B. wird Goldchlorid zu Metall reduziert. Platinchlorid liefert ein leicht lösliches Doppelsalz. Zur Analyse eignet sich am besten das Pikrat. Die Base ist nicht giftig.

Aus gefaultem Pferdefleisch isolirte Brieger einen Körper von der Formel $C_7H_{17}NO_2$, der keine eigentliche Base ist, da er schwach saure Reaktion zeigt, die jedoch durch Spuren von Soda aufgehoben wird. Andererseits giebt dieser Körper die von Hofmeister für die Amidosäuren als charakteristisch angegebene Rotfärbung mit Ferrichlorid nicht. Er ist giftig und soll in psysiologischer Hinsicht dem Curare gleichen. Analysirt wurde das gut krystallisirende Goldchlorid-Doppelsalz.

Aus demselben Pferdefleisch wurde dann noch das Mydatoxin, $C_6H_{13}NO_2$ gewonnen. Die freie Base ist stark alkalisch, in Alcohol und Aether unlöslich und nicht destillirbar. Ihre salzsaure Verbindung giebt mit Goldchlorid kein Doppelsalz, dagegen ein solches, zur Analyse sehr geeignetes, mit Platinchlorid.

Methylguanidin fand sich in demselben Fleische. Es ist eine zerfliessliche, stark basische Verbindung, die zur Analyse geeignetes Pikrat bildet, und deren salzsaure Verbindung mit Gold- und Platinchlorid gut krystallisirende Doppelsalze giebt. Bei der Destillation mit Kalilauge zersetzt sich das Chlorid, und es geht Ammoniak und Methylamin über. Es ist giftig.

Ausser diesen Ptomainen treten bei der Fäulnis noch die einfacheren Amine, wie Mono-Di-Trimethyl, Aethyl- etc. amin auf.

Die vorliegende Arbeit nun verfolgte den Zweck zu versuchen, ob es vom Standpunkte des Nahrungsmittelchemikers

aus möglich sei, bei Fleisch und Fleischwaren, die schon einige Zeit gelegen, einen Punkt zu charakterisiren, von dem ab die betreffende Ware als verdorben, in beginnender Fäulnis begriffen oder gesundheitschädlich zu bezeichnen sei. Vor allen Dingen sollte festgestellt werden, ob die vorhin beschriebenen Ptomaine vielleicht einen Anhaltspunkt insoferne liefern können, als mit deren Auftreten ein beginnendes „Verdorbensein", oder eine beginnende Fäulnis der Fleischwaren Hand in Hand ginge.

Wie später noch ausgeführt werden wird, wurden Versuche mit grösseren Quantitäten von reinen Fleischsorten angestellt, die jedoch, was die von Brieger beschriebene Ptomaine mit Ausnahme der einfacheren Amine, betrifft, einen negativen Erfolg hatten. In Pferdefleisch und Pferdeleber, die schon sicher in Fäulnis übergegangen waren, die aber an einem kühlen, und, wie mit Recht vermuthet werden kann, von Bakterien relativ freien Orte — Keller des Laboratoriums — gestanden hatten, konnte, auch trotz sorgfältigster Arbeit nach der Brieger'schen oder Stas-Otto'schen Methode keines der vorhin beschriebenen Ptomaine nachgewiesen, vielweniger noch daraus isolirt werden.

Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, dass Brieger zu seinen Versuchen teils höhere Temperaturen anwandte, teils die betreffenden Objekte länger liegen liess — bis zu vier Monaten — oder aber die letzteren direkt der Wirkung von Fäulnisbakterien aussetzte.

Da man in letzter Zeit, wie schon vorhin erwähnt, als ziemlich sicher annimmt, dass die Ptomaine Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen seien, so würde die Bildung von Ptomainen in tierischen Organteilen bei möglichster Fernhaltung von Bakterien enorm beeinträchtigt werden. Diese Ansicht konnte insoferne bestätigt werden, als bei einem anderen Versuche Fleisch sowie Eiweisskörper, die in mit Wattepfropfen verschlossenen Kolben sterilisirt wurden, nach wochenlangem Stehenlassen, zum Teil sogar bei Temperaturen zwischen 30° und 40° noch vollkommen frei von jeglichem Fäulnisgeruche waren.

Es mussten infolgedessen auch noch andere Begleiterscheinungen der beginnenden Fäulnis und Zersetzung berück-

sichtigt werden. So war es vor allem auch die schon von Brieger beobachtete Ammoniakvermehrung. Es wurde zu diesem Zwecke in bestimmten Zwischenräumen in Fleischwaren, die ebenfalls im Laboratoriumskeller lagerten, quantitative Ammoniakbestimmungen gemacht, und ausserdem die Destillationsprodukte auf organische Amine untersucht.

Bei Wurstwaren speziell wurde dann noch ein eigentümliches verschiedenes Verhalten derselben konstatirt. Während nämlich das sogenannte Füllmaterial allmählig der Zersetzung anheim fiel, ging dies bei den umhüllenden Därmen sehr rapid, — beide wurden getrennt aufgehoben, — so dass bei letzteren schon nach drei Tagen ein intensiver Schwefelwasserstoffgeruch auftrat.

Es darf daher wohl mit Recht vermuthet werden, dass bei den ab und zu auftretenden Vergiftungserscheinungen nach dem Genusse verdorbener Wurstwaren, wohl die Hauptschuld daran dem umhüllenden Darm zuzuschreiben ist.

Wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, wurden Versuche mit den verschiedensten Materialien wie Rindfleisch, Rindsleber, Pferdefleisch, Pferdeleber und Därme, Blut, Lunge, Leber, Herz und Därme vom Schweine, Blut- und Leberwurst sowie Leberkäse angestellt.

Erster Versuch.

Etwa vier Kilo Rindfleisch wurden von Fett möglichst befreit, fein zerhackt und mit Wasser bei Kellertemperatur mehrmals extrahirt. Die abgepressten Flüssigkeiten wurden vereinigt, durch Aufkochen daraus das Eiweiss abgeschieden, und letzteres dann abfiltrirt. Die eine Hälfte dieser Eiweissmassen wurde in einem Kolben sterilisirt aufgehoben, während die andere in einem offenen Cylinder stehen blieb. Nach sechstägigem Stehen wurden in beiden Portionen Ammoniakbestimmungen gemacht in der Weise, dass die betreffende Masse mit Magnesiumoxyd und Wasser verrührt im Dampfstrom destillirt, und das Destillat in Normalsäure aufgefangen wurde.

20,0 g. steriles Eiweiss gaben 0,0034 g. NH_3 = 0,017 % NH_3
20,0 „ nicht „ „ „ 0,0052 g. „ = 0,026 „ „

Nach weiteren zwanzig Tagen wurde die nicht sterile Masse, die nunmehr faulig roch, mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht und dann vom Ungelösten abfiltrirt. Die eine Hälfte des Filtrats wurde mit Soda genau neutralisirt und gelinde erwärmt, worauf sich reichliche Flocken von Albumosen und Peptonen abschieden, die durch Filtration entfernt wurden. Das Filtrat wurde dann mit Quecksilberchlorid gefällt, und der Niederschlag nach dem Abfiltriren und Auswaschen in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das ausgeschiedene Quecksilbersulfid wurde abfiltrirt, und das zur Trockne verdampfte Filtrat zuerst mit Alkohol und dann mit Aether extrahirt. Diese letzteren Auszüge zeigten nach dem Verdampfen der betreffenden Lösungsmittel und Wiederaufnahme der Rückstände mit angesäuertem Wasser mit den allgemeinen Alkaloidreagentien fast gar keine Reaktionen. Nur Phosphorwolframsäure fällte ganz schwach und ausserdem schied der Aetherauszug aus einer Mischung, bestehend aus Ferrichlorid- und Ferricyankalilösung, Berlinerblau ab.

Das Filtrat von der Quecksilberchlorid-Fällung wurde nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff und Verjagen des letzteren, mit Phosphorwolframsäure gefällt, diese Fällung nach dem Auswaschen mit Baryumhydroxyd eingetrocknet, und der Trockenrückstand im Soxlethapparate mit Aether extrahirt. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb ein harziger, weder in saurem noch in alkalischem Wasser löslicher Rückstand.

Die zweite Hälfte des filtrirten Fäulnisauszuges wurde stark konzentrirt und aus diesem Sirup die Albumine durch Zinksulfat ausgesalzen. Nachdem das Zinksulfat zum grössten Teil durch Auskrystallisirenlassen wieder entfernt worden war, wurde diese Mutterlauge mit Wasser verdünnt, und nun mit Aether sowohl aus alkalischer wie aus saurer Lösung ausgeschüttelt. Beide Ausschüttelungsrückstände, nach dem Verdunsten des Aethers mit saurem Wasser aufgenommen, gaben nur ganz schwache Alkaloidreaktionen.

Die nach dem Ausschütteln verbleibende wässerige Lösung

wurde nach dem Neutralisiren noch mit Quecksilberchlorid gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen wieder mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Filtrat vom Quecksilbersulfid zuerst auf dem Wasserbade, schliesslich im Exsickator konzentrirt, worauf sich jedoch nur harzige Massen ausschieden.

Die sterilisirte Eiweissmasse war nach einem Monate noch vollständig intakt. Nach dieser Zeit wurde sie in einer offenen Schale acht Tage lang faulen gelassen, dann mit Magnesiumoxyd und etwas Wasser verrührt und das ganze im Dampfstrom destillirt. Das in Salzsäure aufgefangene Destillat wurde zur Trockne verdampft. Es blieb ein geringer roter Rückstand. Mit wenig Wasser behandelt, ergab derselbe ein farbloses Filtrat, während der in Wasser unlösliche Teil sich in Alkohol mit roter Farbe löste. Das wässerige Filtrat wurde mit Platinchlorid gefüllt. Dieser Niederschlag betrug nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen im Exsickator etwa 0,3 gr. Das Salz wurde durch Glühen zerstört und das rückständige Platin gewogen.

0,2840 g. Substanz gaben 0,1242 g. Pt = 43,72 % Pt.
Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$ = 43,91 „ „

Der in Wasser lösliche Teil des salzsauren Destilates war fast reines Ammonchlorid.

Das vom Eiweiss befreite Fleischextrakt (S. 10) wurde eingedampft. Aus dem ziemlich konzentrirten Extrakte schieden sich beim Stehenlassen schöne, grosse Krystalle aus, die sich als Kaliumphosphat erwiesen. Durch Behandeln des von diesen Krystallen befreiten Extraktes mit Alkohol und Aether wurden nochmals Salzmassen zur Abscheidung gebracht, die organischer Natur waren. Nach dem Abfiltriren und Umkrystallisiren wurden die letzteren durch Krystallform und Reaktionen als Kreatin, respektive Kreatinin identifizirt. Nachdem aus dem Extrakte der Alkohol und Aether durch wiederholtes Eindampfen verjagt worden waren, wurde dasselbe mit Wasser bis zur Sirupkonsistenz verdünnt und in einem lose bedeckten Becherglase aufgehoben. Zwei Monate lang erhielt sich dasselbe äusserlich unverändert und bewahrte seinen eigenthümlichen Extraktgeruch. Nach vier Monaten dagegen

hatten sich reichlich Schimmelpilze angesetzt, die Masse roch sehr stark faulig und intensiv nach Ammoniak. Weder durch Ausschütteln mit Aether aus saurer und alkalischer Lösung, noch durch Fällen mit Quecksilberchlorid etc. und weiteres Behandeln dieser Niederschläge konnten aus dieser Masse krystallinische Verbindungen erhalten werden.

Die bei der Extraktion mit kaltem Wasser zurückgebliebenen Fleischmassen wurden nochmals mit Wasser übergossen und dies dann zum Sieden erhitzt und die ganze Masse etwa zehn Minuten im Sieden erhalten, dann das Ungelöste abgepresst, und die Flüssigkeit nach dem Erkalten vom erstarrten Fette abfiltrirt. Dieses Filtrat hinterliess nach dem Eindampfen etwa 15,0 g. einer leimartigen Substanz — vorher hatten sich auch hier wieder Krystalle von primärem Kaliphosphat abgeschieden, die entfernt worden waren — die wieder in Wasser gelöst und dann in einem lose bedeckten Becherglase sich selbst überlassen wurde. Bereits nach einem Monate war diese Flüssigkeit total in Fäulnis übergegangen und reagirte stark alkalisch. Dieselbe wurde im Dampfstrome destillirt zuerst für sich, dann unter Zusatz von Kalilauge. Beide Destillate wurden getrennt und zwar jedesmal in Salzsäure aufgefangen. Beim Abdampfen der salzsauren Destillate blieb je ein geringer Salzrückstand, der je in wenig Wasser gelöst und nach dem Filtriren mit Platinchlorid gefällt wurde. Der mit Alkohol ausgewaschene Platinchloridniederschlag vom ersten Destillate betrug nach dem Trocknen 0,1848 g.

0,1848 g. Substanz gaben 0,0800 g. Pt = 43,35 % Pt.

Der analog behandelte Niederschlag des zweiten Destillates gab folgende Analysenzahlen:

0.2203 g. Substanz gaben 0,0897 g. Pt = 40,71 % Pt.

Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$ = 43,91 % Pt.

Eine Reinigung dieser Doppelsalze durch Umkrystallisiren war bei deren geringer Quantität nicht möglich, doch geht aus den Analysendaten hervor, dass das erstere Salz fast reines Ammonplatinchlorid war, während das zweite noch andere Doppelsalze, jedenfalls von organischen Aminen enthielt.

Der Destillationsrückstand der Leimlösung wurde noch

mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb ein minimaler Rückstand, der nach dem Lösen in saurem Wasser mit einigen Alkaloidreagentien Niederschläge gab. Die schlechte Ausbeute dürfte wohl auf die relativ geringe Menge des Ausgangsmaterials zurückzuführen sein.

Die ausgekochten und abgepressten Fleischrückstände (Seite 13) wurden in verschiedene Portionen geteilt: Vier 500 cc. fassende Erlenmeyer-Kolben wurden damit gefüllt, von denen zwei mitsammt Inhalt sterilisirt wurden. Der grössere Rest blieb in einer lose bedeckten Schale stehen. Je ein nicht sterilisirter, sowie ein sterilisirter Kolben wurden wie die Schale mit Inhalt bei Kellertemperatur, die beiden anderen Kolben bei 30—40° sich selbst überlassen. In verschiedenen Zwischenräumen wurden Amoniakbestimmungen in den einzelnen Portionen gemacht und zwar in der Weise, dass die Fleischmasse mit Magnesiumoxyd und Wasser verrührt im Dampfstrom destillirt, und das Destillat in $^1/_{10}$ Normalsäure aufgefangen wurde. Die Resultate waren folgende:

Fleisch		nach Tagen	% NH_3	
nicht sterilisirt	bei Kellertemperatur	5	0,03	(I)
		7	0,08	(II)
		11	0,2	(III)
sterilisirt		5	—	
		7	—	
		11	—	
		22	0,008	(IV)
sterilisirt bei 30—40°		11	0,03	(V)

Analysendaten:

ad. I: 40,0 g. Fleisch gaben 0,012 g. NH_3 = 0,03 % NH_3
ad. II: 40,0 g. „ „ 0,032 g. „ = 0,08 „ „
ad. III: 40,0 g. „ „ 0,08 g. „ = 0,2 „ „
ad. IV: 40,0 g. „ „ 0,0032 g. „ = 0,008 „ „
ad. V: 40,0 g. „ „ 0,012 g. „ = 0,03 „ „

Nach achttägigem Stehen wurden die nicht sterilen Fleischmassen mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, der Brei dann filtrirt und das Filtrat auf ein kleines Volumen konzentrirt und in zwei Hälften geteilt. Die eine Hälfte wurde sowohl

mit Aether wie mit Chloroform aus saurer und alkalischer Lösung ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der Lösungsmittel liess nur die „Aetherausschüttelung aus alkalischer Lösung" einen merklichen Rückstand, der in salzsäurehaltigem Wasser gelöst mit den Alkaloidreagentien folgende Reaktionen gab:

Phosphorwolframsäure	= weisser Niederschlag
Phosphormolybdänsäure	= gelber „
Quecksilberjodid-Jodkali	= gelber „
Kaliumwismutjodid	= rotgelbe Flecken
Tannin	= brauner Niederschlag
Jod-Jodkali	= brauner „
Ferrichlorid + Ferricyankali	= blauer „

Die wässrige Flüssigkeit wurde nach beendigter Ausschüttelung durch Erwärmen von Aether und Chloroform befreit. Nach dem Erkalten und Ansäuren gab dieselbe keine Füllung mehr mit Quecksilberchorid, dagegen noch Niederschläge mit Jod-Jodkali, Quecksilberjodid-Jodkali, Tannin, Phosphormolybdänsäure, sowie beim Sättigen mit Ammonsulfat. Die ganze Flüssigkeit wurde deshalb mit Ammonsulfat ausgesalzen und die abgeschiedenen Albumine abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit phosphormolybdänsaurem Natron gefällt, dieser Niederschlag nach dem Auswaschen mit Barytwasser bis zur stark akalischen Reaktion versetzt, und dann dies Gemenge mit Aether-Alkohol ausgeschüttelt, jedoch ohne Erfolg.

Die zweite Hälfte des aus dem faulen Fleische bereiteten sauren Auszuges wurde mit Quecksilberchlorid gefällt, die Fällung ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Quecksilbersulfid nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, liess nur geringe Spuren in den Aether übergehen.

Das Filtrat von obiger Quecksilberchlorid-Fällung wurde dann mit Quecksilberjodid-Jodkali gefällt, die schmierige gelbe Fällung so gut es ging ausgewaschen und dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das vom Quecksilbersulfid getrennte und etwas eingedampfte Filtrat liess nach längerem Stehen im Exsikator kleine Blättchen auskrystallisiren, die in Wasser gelöst folgende Reaktionen gaben:

Phosphorwolframsäure	= gelblich weisser Niederschlag
Phosphormolybdänsäure	= grüner „
Quecksilberjodid-Jodkali	= gelber „
Kaliumwismutjodid	= braunroter „
Jod-Jodkali	= brauner „
Tannin	= Trübung
conc. Schwefelsäure	= Verkohlung
Ferrichlorid+Ferricyankali	= Berlinerblau.

Zu einer Elementaranalyse reichten die Blättchen nicht aus.

Die sterilisirten Fleischmassen, die bei Kellertemperatur stehen geblieben waren, zeigten nach zwei Monaten noch absolut keinen Fäulnisgeruch. Nach dieser Zeit wurden dieselben in eine offene Schale gebracht und solange stehen gelassen, bis sie deutlich faulig rochen, was bereits nach 10 Tagen eingetreten war. Dann wurde diese Masse mit saurem Wasser übergossen und im Dampfstrom destillirt. In dem äusserst ekelhaft riechenden Destillate waren weder Skatol noch Indol nachzuweisen.

Zweiter Versuch.

Ein Kilo Leberwurstfüllmasse gelangte frisch, noch ehe sie in einen Darm gefüllt worden war, zur Verarbeitung.

Ein Teil der Masse mit Magnesiumoxyd und Wasser verrührt und dann im Dampfstrom destillirt zeigte einen Ammoniak-Gehalt von nur 0,003 %.

50,0 g. Substanz sättigten 0,85 cc. $^1/_{10}$ Normal Schwefelsäure = 0,00144 g. NH_3.

Etwa 400,0 g. der Masse wurden in einer Porzellanschale bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur sich selbst überlassen.

500,0 g. des frischen Materiales bei 105° getrocknet verloren 77 % Wasser. Dem Trockenrückstand wurde durch Behandeln desselben mit frisch rektifizirtem Petroläther das Fett möglichst entzogen. Nach dem Abfiltriren des Petroläthers wurde die Masse fein gepulvert und abermals getrocknet.

In dieser Trockensubstanz wurden nunmehr Stickstoffbestimmungen gemacht. Diese, sowie alle noch folgenden

Stickstoffbestimmungen wurden nach der Kjeldahl'schen Methode durchgeführt.

0,9274 g. Substanz sättigten 6,9 cc. Normal-H_2SO_4 = 0,0966 g. N od. 10,42 % N
1,1378 g. „ „ 8,55 cc. „ „ = 0,1197 „ „ „ 10,52 „ „

Die Trockensubstanz enthielt also im Durchschnitt 10,5 % N.

Des Weiteren wurden 50,0 g. der Trockensubstanz unter Zusatz von 2,0 g. Weinsäure mit 250,0 g. 96 %igem Alkohol einige Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann heiss filtrirt. Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrate nochmals Fettmassen aus, nach deren Entfernung der Alkohol abdestillirt wurde. Der Rückstand mit heissem Wasser behandelt, lieferte ein klares Filtrat, aus dem sich bei dem Eindampfen nur amorphe Massen ausschieden. Das klare Filtrat selbst gab folgende Reaktionen:

Phosphorwolframsäure = gelblichweisse Fällung
Phosphormolybdänsäure = „ „ , überstehende Flüssigkeit wird grün.
Quecksilberchlorid = keine „
Quecksilberjodid-Jodkali = Trübung
Kaliumwismutjodid = roter Niederschlag
Jod-Jodkali = brauner „
Tannin = „ „
Pikrinsäure = Trübung
Platinchlorid = gelbe Krystalle.

Es waren also aus der noch unverdorbenen, ganz frischen Ware mit 96 %igem saurem Alkohol Körper extrahirt worden, die in ihren Reaktionen den Ptomainen gleichen. Man wird also auf Grund dieser Thatsache niemals eine Fleischware allein beanstanden dürfen, weil in derselben derartige in Alkohol lösliche Körper vorkommen, die man eventuell, in Bezug auf ihre Reaktionen als Ptomaine ansprechen könnte; es sei denn, solche Körper seien thatsächlich als Ptomaine identifizirt.

Nach zwölftägigem Liegenlassen war die in der Schale befindliche Masse verdorben und roch stark faulig. Eine vorgenommene Destillation mit Magnesiumoxyd im Dampfstrom ergab einen Ammoniakgehalt von 0,4 %.

30,0 g. Substanz sättigten 7,05 cc. Normal-Schwefelsäure = 0,119 NH_3 = 0,4 % NH_3.

Am folgenden Tage wurde die ganze Masse mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und dann filtrirt, das Filtrat ziemlich stark eingedampft, dann mit einem kleinen Ueberschuss von Kalilauge destillirt, das Destillat in Salzsäure aufgefangen und letztere Lösung dann zur Trockne verdunstet. Es restirte eine Salzmasse, die zum grössten Teile aus Chlorammonium bestand; jedoch machte sich auf Zusatz von Kalilauge und durch gelindes Erwärmen ein deutlicher Geruch nach Häringslacke bemerkbar. Es wurde deshalb der ganze Salzrückstand in wenig Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit Platinchlorid versetzt. Es fiel sofort ein reichlicher, gelber Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen im Exsickator folgende Analysenzahl gab.

0,2814 g. Substanz gaben 0,1168 g. Pt. = 41,52 % Pt.
Reines $(NH_4)_2$ Pt. Cl. 6 berechnet = 43,91 % Pt.

Der trockne Niederschlag mit absolutem Alkohol in der Wärme behandelt erwies sich darin nur spurenweise löslich, während warmer 70 %iger Alkohol reichliche Mengen löste. Das Filtrat von letzterer Lösung wurde beim Abdampfen auf dem Wasserbade zu Platinmetall reduzirt, so dass es misslang auf diese Weise ein reines Platindoppelsalz zu erhalten.

Dritter Versuch.

Verarbeitet wurde ganz frische dünnflüssige Blutwurstmasse, die ebenfalls in noch keinem Darme gewesen war. Die darin befindlichen dicken Speckstücke wurden entfernt.

500,0 gr. dieser Masse wurden auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis sie zu einem dicken Brei geworden waren, welcher dann in einer lose bedeckten Schale sich selbst überlassen blieb.

Weitere 500,0 g. bei 150° vollständig getrocknet verloren 86 % Wasser. Mit der staubtrocknen gepulverten Masse gemachte Stickstoffbestimmungen gaben folgende Zahlen:

0.8828 g. Substanz sättigten 7,1 cc. Normal H_2SO_4 = 0,0994 g. N = 11,2 % N
0,6387 g. „ „ 5,2 cc. „ „ = 0,0728 g. „ = 11,3 „ „

Wir haben also im Mittel 11,3 % N auf die getrocknete, 1,5 % N auf die frische Masse berechnet entsprechend einem

Gehalte an „Stickstoffsubstanz“ [1]) von 70,6 % bezw. 9,88 %.

20,0 g. der trockenen Masse mit Wasser wiederholt ausgekocht, lieferten nach dem Filtriren und Abdampfen ein trocknes Extrakt, welches 2,19 % N enthielt,

0,6548 g. Substanz sättigten 1,1 cc. Normal H_2SO_4 = 0,0154 g. N, während der wieder getrocknete wasserunlösliche Teil wie aus folgender Analyse ersichtlich 13,1 % N enthielt.

0,6244 g. Substanz sättigten 6,1 cc. Normal H_2SO_4 = 0,0854 g. N.

Andere 50,0 g. des trocknen Pulvers mit weinsäurehaltigem Alkohol, wie beim vorigen Versuch beschrieben (S. 17) behandelt, lieferten ein klares wässeriges Filtrat, das folgende Reaktionen gab:

Phosphorwolframsäure	= weisse Fällung
Phosphormolybdänsäure	= gelblichweisse Fällung
Quecksilberchlorid	= keine Fällung
Quecksilberjodid-Jodkali	= „ „
Kaliumwismutjodid	= rote „
Jod-Jodkali	= braune „
Tannin	= „ „
Pikrinsäure	= Trübung
Platinchlorid	= gelbe Krystalle.

Also auch in dieser frischen Wurstmasse sind schon Körper enthalten, die in Alkohol löslich sind und den Ptomainen respektive den Alkaloiden ähnliche Reaktionen zeigen.

Nach 13tägigem Stehen war die in der Schale befindliche Wurstmasse in Fäulnis übergegangen. Eine mit Magnesiumoxyd im Dampfstrome destillirte Probe ergab wie aus folgendem ersichtlich einen Ammoniakgehalt von 0,18 %.

30,0 g. Substanz sättigten 2,3 cc. Normal H_2SO_4 = 0,039 g. NH_3.

Nach 19 Tagen wurde die ganze Masse mit Kalilauge im Ueberschuss im Dampfstrome destillirt, und das Destillat in Salzsäure aufgefangen. Das Desitllat war etwas trübe aber sonst farblos. Beim Abdampfen zur Trockne färbte sich die Flüssigkeit immer dunkler gelb, bis schliesslich eine schwarz-rote Salzmasse zurückblieb. Mit wenig Wasser übergossen wurde ein schwach gelb gefärbtes Filtrat erhalten, während der auf dem Filter bleibende dunkle Rückstand sich in Alkohol mit roter Farbe löste.

[1]) „Vereinbarungen“ I S. 2 u. 30.

Die eine Hälfte des klaren Filtrates wurde mit Platinchlorid, die zweite mit Goldchlorid versetzt.

Mit Platinchlorid fiel sofort ein reichlicher gelber Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen im Exsickator folgende Analysenzahlen gab:

0,2429 g. Substanz gaben 0,1061 g. Pt. = 43,68 % Pt.
0,2292 g. „ „ 0,0999 g. „ = 43,63 „ „
Berechnet für $(NH_4)_2 PtCl_6$ = 43,91 „ „

Goldchlorid veranlasste keine Fällung, erst nach längerem Stehen im Exsickator schieden sich gelbe Krystalle ab, die nach dem Zerreiben und Trocknen bei 100° folgendes Resultat gaben:

0,2012 g. Substanz gaben 0,1108 g. Au. = 55,06 % Au.
Berechnet für $NH_4 Cl Au Cl_3$ = 55.23 „ „

Obgleich sowohl das Platin- wie das Gold-Doppelsalz wegen der geringen Mengen nicht weiter gereinigt werden konnten, stimmen die Analysenzahlen doch schon verhältnismässig sehr gut für das betreffende Ammon-Doppelsalz, und ist daraus zu entnehmen, dass bei der Destillation ausser Ammoniak keine beträchtligeren Mengen anderer flüchtiger Aminbasen übergingen.

Vierter Versuch.

Es kam zur Untersuchung frische, fein zerhackte Rindsleber.

Bei 105° getrocknet verlor dieselbe 70 % Wasser. In der gepulverten staubtrockenen Masse waren 10,5 % N enthalten, 0,5852 g. Substanz sättigten 4,4 cc Normal H_2SO_4 = 0,0616 g. N, berechnet auf frische Leber 3,1 % und auf Stickstoffsubstanz 65,6 % respektive 19,68 % in dem entsprechenden Material.

Das getrocknete Präparat wurde ebenso wie das beim vorigen Versuch behandelt, ein Teil mit Wasser, ein anderer mit weinsäurehaltigem Alkohol. Das wässerige Trockenextrakt ergab 10,1 % N, denn:

0,3182 g. Substanz sättigten 1,6 cc Normal H_2SO_4 = 0,0344 g. N

und der wasserunlösliche abfiltrirte und wieder getrocknete Teil 11,3 % N:

0,4312 g. Substanz sättigten 3,5 cc Normal H_2SO_4 = 0,0490 g. N.

Das bei der Behandlung mit weinsäurehaltigem Alkohol schliesslich restirende wässerige Filtrat, zeigte im Gegensatz zu den beiden vorigen mit den betreffenden Reagentien entweder gar keine oder doch nur ganz undeutliche Reaktionen.

Die zerhackte frische Leber wurde bei Kellertemperatur stehen gelassen. Jeden dritten oder vierten Tag wurden Ammoniakbestimmungen darin gemacht. Bei diesem, sowie den folgenden vier Versuchen kam nachstehend beschriebene Methode bei allen Ammoniakbestimmungen zur Anwendung:

Von dem zu untersuchenden Material wurden jedesmal je 100,0 g. mit 200,0 g. 10%iger Kalilauge übergossen, zwölf Stunden bei 15° in einem gut verschlossenen, direkt mit einem Kühler verbundenen Kolben stehen gelassen, dann ein Dampfstrom zwei Stunden lang mit der Vorsicht durchgeleitet, dass jedesmal annähernd genau 500 cc Flüssigkeit übergingen. Das Destillat wurde in einer abgemessenen Menge Normal-Salzsäure aufgefangen, und nach beendigter Destillation auf 600 cc aufgefüllt. Zweimal je 100 cc hiervon wurden zur Titration benutzt, während der Rest zur Trockne verdampft, und der Rückstand zwecks späterer Behandlung aufgehoben wurde.

Das Resultat der in verschiedenen Zwischenräumen mit der Leber vorgenommenen Ammoniakbestimmungen ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Nach Tagen	0	4	7	11
	I	II	III	IV
% NH_3	0,32	0,42	0,41	0,36

ad. I 100 cc des Destillates sättigten 3,15 cc Normal H Cl = 0,0535 g. NH_3
„ II „ „ „ „ „ 4,1 „ „ „ = 0,0697 g. „
„ III „ „ „ „ „ 4,0 „ „ „ = 0,0680 g. „
„ IV „ „ „ „ „ 3,55 „ „ „ = 0,0603 g. „

Fünfter Versuch.

Untersucht wurden die gewaschenen mittelst Hackmaschine fein zerkleinerten Därme, sowie Magen eines Schweines. Diese Masse wurde einen Tag nach dem Schlachten in Arbeit genommen.

100,0 g. bei 105° getrocknet liessen 30 g. zurück, also hatte die Masse einen Wassergehalt von 70%. Das Trocknen

gestaltete sich insoferne etwas schwierig, als das Material sehr fettreich war und das Wasser deshalb nur sehr langsam zum Verdunsten gebracht werden konnte. Die wiederholt verriebene und wieder erwärmte Masse stellte schliesslich eine homogene butterweiche Masse dar. Dieselbe enthielt 7,9% N aufs trockne, 0,5648 g. Substanz sättigten 3,2 cc Normal H_2SO_4 = 0,0448 g. N und 2,2% N auf's frische Objekt berechnet, entsprechend einem Gehalte an „Stickstoffsubstanz" von 49,37% respektive 13,9%.

Die frische Masse wurde bei Kellertemperatur stehen gelassen und zeigte im Verlauf von 14 Tagen folgende Ammoniakzunahme:

Nach Tagen	1	3	6	8	10	13
	I	II	III	IV	V	VI
% NH_3	0,22	0,35	0,38	0,41	0,46	0,59

ad. I 100 cc des Destillates sättigten 2,15 cc Normal H Cl = 0,0365 g. NH_3
„ II „ „ „ „ „ 3,45 „ „ „ = 0,0586 g. „
„ III „ „ „ „ „ 3,75 „ „ „ = 0,0637 g. „
„ IV „ „ „ „ „ 4,0 „ „ „ = 0,0680 g. „
„ V „ „ „ „ „ 4,5 „ „ „ — 0,0765 g. „
„ VI „ „ „ „ „ 5,7 „ „ „ = 0,0969 g. „

Völlig verschieden von allen bei den vorhergehenden Versuchen verwendeten Materialien verhielten sich diese Darmmassen: Bereits nach drei Tagen trat ein deutlicher Schwefelwasserstoffgeruch auf, was bei keinem der vorhergehenden Versuche beobachtet werden konnte. Zur quantitativen Bestimmung dieses Schwefelstoffs wurde wie folgt verfahren:

Die bei der jeweiligen Ammoniakbestimmung im Kolben zurückgebliebene, alkalische Flüssigkeit, oder besser ausgedrückt, homogene flüssige Masse wurde mit Wasser auf ein bestimmtes Gewicht, und zwar 500,0 g gebracht. 250,0 g. hiervon wurden in einen Kolben abgewogen, der mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen wurde. Durch die eine Bohrung geht ein Tropftrichter, durch die zweite reicht eine kapillar ausgezogene Glasröhre bis fast zum Boden des Kolbens, während durch die dritte eine knieförmig gebogene Glasröhre bis eben unter den Stopfen reicht. Letztere Röhre dient zur Gasableitung und ist mit zwei Waschflaschen verbunden, die mit $^1/_{10}$ Normal Jod-

lösung und etwas ganz reiner Natriumbikarbonatlösung beschickt sind, und ausserdem von aussen durch Eiswasser gekühlt werden. Die Normallösung in der letzten Flasche war noch mit zwei Teilen Wasser verdünnt. Der Kolbeninhalt wurde dann auf 60^0—80^0 erwärmt und nunmehr durch den Tropftrichter allmählig eine vorher berechnete Menge Salzsäure zugegeben, so dass die Flüssigkeit schwach sauer reagirte. Zugleich wurde ein mässiger Luftstrom durch den ganzen Apparat hindurch gesogen und zwar jedesmal eine Stunde lang, und schliesslich das nicht verbrauchte Jod zurücktitrirt. Nach dieser Methode wurden gut übereinstimmende Resultate erhalten. Wie folgende Tabelle zeigt, nahm der Schwefelwasserstoffgehalt zuerst zu, dann wieder ab:

Nach Tagen	6	8	10	13
	I	II	III	IV
% H_2S	0,02	0,028	0,018	0,017

ad I 250,0 g. Flüssigkeit verbr. 5,9 cc 1/10 Normal-Jodlösung = 0,01003 g. H_2S
„ II „ „ „ „ 6,7 „ „ „ „ = 0,0114 „ „
„ III „ „ „ „ 5,3 „ „ „ „ = 0,009 „ „
„ IV „ „ „ „ 5,0 „ „ „ „ = 0,0085 „ „

Nach 20tägigem Stehen wurde die noch übrig gebliebene Masse mit Salzsäure haltigem Wasser aufgekocht und dann filtrirt. Das schwach saure Filtrat aus dem Wasserbade unter vermindertem Drucke destillirt, liess ein Destillat übergehen, das mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Quecksilberchlorid, Jod-Jodkali, Kaliumwismutjodid, Tannin, Platinchlorid und Goldchlorid Fällungen gab. Wir haben es hier anscheinend mit sehr flüchtigen Basen vielmehr deren Salze zu thun, die leider wegen der relativ geringen Menge des Ausgangsmaterials nicht näher charakterisirt werden konnten. Zwar wurde das ganze Destillat mit Jod-Jodkali gefällt, und der ausgewaschene Niederschlag mit feuchtem Silberoxyd zersetzt; jedoch war es nicht möglich aus dem angesäuerten Filtrate irgend welche reine Körper oder Krystalle zu erzielen, obwohl dasselbe noch dieselben Reaktionen wie das ursprüngliche Destillat zeigte.

Das durch Destillation konzentrirte saure Extrakt wurde nach dem Erkalten mit Soda alkalisch gemacht und mit einer

Mischung bestehend aus einem Teil Chloroform und drei Teilen Aether ausgeschüttelt. Die Mischung blieb zuerst emulsionsartig. Erst auf Zusatz von Alkohol trennten sich die Schichten. In der ätherischen Flüssigkeit befanden sich nunmehr zwar Körper, die als Fäulnisbasen anzusprechen sind; jedoch war auch hier deren Menge so gering, dass bei der Reinigungsarbeit ein analysenreines Produkt in genügender Menge nicht erhalten werden konnte.

Dasselbe ist zu sagen von der mit Baryumhydroxyd zersetzten Phosphorwolframsäurefällung, welch letztere aus der wässerigen von der ätherischen getrennten Flüssigkeit nach dem Verjagen des Aethers und Ansäuren erhalten worden war. Zwar blieben durch Ausschütteln der alkalischen Flüssigkeit Körper im Aether und konnten demselben durch Schütteln mit oxalsäurehaltigem Wasser entzogen werden; jedoch war auch hier die Ausbeute so gering, dass nur Fällungen mit den allgemeinen Alkaloidreagentien vorgenommen werden konnten.

Sechster Versuch.

Frisches Schweineblut wurde zur Ausführung dieses Versuches in Arbeit genommen.

Zunächst wurde wieder ein Teil des Blutes zur Trockne verdampft und nach dem Pulvern, bei 105° vollständig getrocknet. Der Wassergehalt betrug 83%.

Die staubtrockne Masse enthielt 14,1% N,
0,5021 g Substanz sättigten 5,2 cc Normal H_2SO_4 = 0,0728 g. N, folglich 88,12% „Stickstoffsubstanz". Auf frisches Blut berechnet stellt sich der Prozentgehalt für N auf 2,3 und für „Stickstoffsubstanz auf 14,98.

Das Blut blieb in einem lose bedeckten, emaillirten Gefässe bei Kellertemperatur stehen, dessen Ammoniakgehalt nach verschiedenen Zeiten ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Nach Tagen	1	4	8	11	14
	I	II	III	IV	V
% NH_3	0,21	0,22	0,25	0,24	0,28

ad. I	100 cc	des	Destillates	sättigten	2,05	cc	Normal	HCl	=	0,0348	g. NH_3
„ II	„	„	„	„	2,15	„	„	„	=	0,0365	„ „
„ III	„	„	„	„	2,45	„	„	„	=	0,0416	„ „
„ IV	„	„	„	„	2,35	„	„	„	=	0,0399	„ „
„ V	„	„	„	„	2,75	„	„	„	=	0,0467	„ „

Nach zwanzig Tagen sollte das Blut mit salzsäurehaltigem Wasser verdünnt, aufgekocht und filtrirt werden, jedoch war es nicht möglich nach dem Kochen ein klares Filtrat zu erhalten. Auch nach längerem Stehen setzte sich nichts ab vielmehr blieb die Flüssigkeit schwarz und unfiltrirbar, weshalb von einer weiteren Behandlung Abstand genommen wurde.

Siebenter Versuch.

Leber, Herz, Lunge und Milz eines Schweines, fein zerhackt, in einer lose bedeckten Schale bei Kellertemperatur sich selbst überlassen, gaben folgende Zahlen für Ammoniakprozente:

Nach Tagen	2	4	8	10	14	21
	I	II	III	IV	V	VI
% NH_3	0,3	0,35	0,3	0,22	0,38	0,36

ad I	100 cc	des	Destillates	sättigten	2,95	cc	Normal	HCl	=	0,0501	g. NH_3
„ II	„	„	„	„	3,45	„	„	„	=	0,0586	g. „
„ III	„	„	„	„	2,95	„	„	„	=	0,0501	g. „
„ IV	„	„	„	„	2,15	„	„	„	=	0,0365	g. „
„ V	„	„	„	„	3,75	„	„	„	=	0,0637	g. „
„ VI	„	„	„	„	3,55	„	„	„	=	0,0603	g. „

Nach 21 tägigem Stehen wurde die Masse ebenso wie die bei Versuch 5 verwendeten Därme ausgekocht, und das saure Filtrat unter vermindertem Druck abdestillirt. Auch hierbei wurden dieselben Beobachtungen wie dort gemacht, so namentlich, dass bei der Destillation sehr flüchtige Körper mit den Wasserdämpfen übergehen, die Alkaloidreaktionen geben; aber auch hier waren die Mengen sehr gering.

Achter Versuch.

Dieser Versuch diente dazu, im Leberkäse die Ammoniakmengen in den verschiedenen Stadien der Zersetzung zu bestimmen. Das Material wurde zu diesem Behufe in Stücke geschnitten, deren jedes etwa 50 g. wog.

Das frische Material zeigte einen Wassergehalt von 65%. Die getrocknete und gepulverte Substanz enthielt 6,8% N, 0.3253 g. Substanz sättigten 1,6 cc Normal H_2S_4 = 0,0224 g N, also 37,5% „Stickstoffsubstanz“, oder, auf frische Ware berechnet 2,0% N und 13,5% „Stickstoffsubstanz“. Die Ammoniakmengen während der Beobachtungszeit sind in Folgendem zusammengestellt:

Nach Tagen	1	3	6	8	10	12
	I	II	III	IV	V	VI
% NH_3	0,23	0,32	0,32	0,36	0,42	0,52

ad I 100 cc des Destillates sättigten 2,25 cc Normal HCl = 0,0382 g. NH_3
„ II „ „ „ „ „ 3,15 „ „ „ = 0,0535 g. „
„ III „ „ „ „ „ 3,15 „ „ „ = 0,0535 g. „
„ IV „ „ „ „ „ 3,55 „ „ „ = 0,0603 g. „
„ V „ „ „ „ „ 4,1 „ „ „ = 0,0697 g. „
„ VI „ „ „ „ „ 5,1 „ „ „ = 0,0867 g. „

Von Versuch 4 bis zum letztgeschilderten ist immer nur von % NH_3 gesprochen. Dieses ist nun insofern nicht ganz korrekt ausgedrückt, als das übergehende Destillat nicht immer reines Ammoniak war; vielmehr gingen auch zum Teil Amine mit über, wie später noch durch Zahlen bei anderen Versuchen bewiesen werden wird. Es würde deshalb vielleicht richtiger heissen: „Prozentgehalt an Ammoniak plus Aminbasen auf Ammoniak berechnet“, und möge daher überall da, wo es heisst % NH_3 dieser Ausdruck darunter verstanden sein.

Wie bei Versuch 4 erwähnt, wurden die jeweiligen Destillate bei den einzelnen Ammoniakbestimmungen in Normal-Salzsäure aufgefangen, und diese Lösung zum Teil zur Trockne verdampft. Die zurückbleibenden Salzmassen waren teils rein weiss, teils gelb bis braunrot gefärbt. Von sämmtlichen fünf Versuchen (Versuch 4 bis 8 incl.) wurden diese Salzrückstände zu drei Portionen vereinigt. Die erste Portion enthält die Salze, die bis zum sechsten Tage nach dem Aufstellen der betreffenden Objekte, die zweite diejenigen, die bis zum elften Tage, und die dritte Portion endlich die Salze, die vom elften Tage ab erhalten worden waren.

Die Salze von Portion 1 erwiesen sich als aus fast ganz reinem NH_4Cl bestehend, während die von Portion 2 und 3

auch noch organische Aminbasen enthielten, was schon der beim Erwärmen derselben mit Kalilauge auftretende Geruch nach Häringslake bewies. Jedoch konnten diese Basen in genügender Quantität analysenrein nicht erhalten werden.

Ganz besonders bemerkenswerth ist noch die Thatsache, dass bei den Materialien, die nach derselben Methode behandelt wurden, die in der frischen Ware gefundene Ammoniakmenge in einem bestimmten Verhältnis zur Stickstoffmenge stand, was aus folgender Tabelle hervorgeht:

Bezeichnung der Ware	% N in der frischen nicht getrockneten Ware	% NH^3 in der frischen Ware	% NH^3 in derselben Ware nach 3 bis 4 Tagen
Leber	3,1	0,32	0,42
Därme	2,2	0,22	0,35
Blut	2,3	0,21	0,22
Leberkäse	2,0	0,23	0,32

Wie hieraus ersichtlich, beträgt der Prozentgehalt an Ammoniak in irgend einem der frischen Objekte im Durchschnitt genau $^1/_{10}$ des Prozentsatzes an Stickstoff in derselben Substanz. Nach 3 bis 4 Tagen, wenn die Zersetzung also schon begonnen hat, ist dieses Verhältnis bei obigen Beispielen, mit Ausnahme der Zahlen, die beim Blute gefunden wurden, schon gestört, und zwar betragen die Prozente NH_3 mehr als $^1/_{10}$ der Prozente N. Das Blut blieb überhaupt ziemlich lange intakt, und ein wirklich fauliger Geruch war erst nach 10 bis 12 Tagen zu bemerken.

Es handelt sich nun um die Beantwortung der Frage: „Kann man aus der in einer Fleischware gefundenen Ammoniakmenge direkt auf den Grad der Zersetzung in der vorliegenden Ware schliessen?

Einfach bejahen lässt sich diese Frage noch nicht. Es müssten denn zuvor noch eine grössere Reihe von Versuchen neben einander gemacht werden. Jedenfalls ist es sehr werthvoll bei derartigen Versuchen, die in einem Material gefundenen Stickstoffmengen mit dessen Ammoniakmengen zu vergleichen.

Es bliebe für diese Versuche nun noch die Frage: „Ist das Destillationsprodukt reines NH_3 oder sind auch Aminbasen dabei; und wann treten sie auf?“

Leider giebt es noch keine einfache Reaktion, die uns geringe Mengen von organischen Aminen anzeigt. Soviel steht aber fest, dass bei beginnender Zersetzung neben Ammoniak auch Alkylamine entstehen. Sind diese Basen in Fleisch erst mit Sicherheit nachgewiesen, so sind diese Waren vom Standpunkte des Nahrungsmittelchemikers aus direkt als „verdorben" zu bezeichnen.

Wie schon eingangs erwähnt, war es nicht Zweck der vorliegenden Arbeit Fäulnisprodukte zu bilden, sondern vielmehr das Auftreten derselben zu konstatiren, wenn die Bedingungen zu deren Bildung möglichst ungünstige sind, d. h. wenn die Temperatur ziemlich niedrig und die Luft möglichst frei von Bakterien ist. Diese Bedingungen sind bei den vorhin beschriebenen Versuchen vollständig innegehalten worden und haben wir deshalb umsomehr das Recht zu behaupten, dass alkylirte Amine schon bei beginnender Fäulnis respektive Zersetzung auftreten.

Die nun folgenden Versuche verfolgten den Zweck, festzustellen, ob bei beginnender Fäulnis, unter möglichster Vermeidung aller, dieselbe begünstigenden Umstände, schon jene Produkte auftreten, die man als Ptomaine oder Cadaveralkaloide zu bezeichnen pflegt, sowie vor allen Dingen, ob bei beginnender Fäulnis schon Skatol und Indol nachweisbar sind. Es wurden jedesmal grössere Mengen, 10 bis 15 Kilo, verarbeitet, und zwar Pferdefleisch aus dem Grunde, weil, wie Brieger behauptet[1]), dasselbe die besten Ausbeuten an diesen Körpern liefern soll.

Neunter Versuch.

Erster Teil.

Etwa 12 Kilo Pferdeleber fein zerhackt wurden lose bedeckt im Laboratoriumskeller 16 Tage lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit roch die Masse faulig und reagirte sauer.

Das ganze Material wurde in eine Destillirblase gebracht, und ein gelinder Dampfstrom solange durchgeleitet, bis 8 Liter übergegangen waren.

---

[1]) Brieger Ueber Ptomaine I. Teil S 19.

In diesem sauer reagirenden Destillate würden sich nun die zur Erkennung der Fäulnis führenden Produkte wie Skatol, Indol etc. nachweisen lassen müssen.

Die Hälfte des Destillates wurde deshalb mit Kalilauge übersättigt und nochmals destillirt, dann der Destillationsrückstand mit Kohlensäure gesättigt, abermals destillirt und dies zweite Destillat getrennt aufgefangen [1]). Jedoch konnten im ersten Destillate weder Skatol und Indol, noch im zweiten Phenole nachgewiesen werden.

Die in der Destillirblase befindliche Masse wurde dann mit 50,0 g in Wasser aufgeschlämmtem Magnesiumoxyd versetzt, und im gelinden Dampfstrom abermals etwa 5 Liter abdestillirt, und das stark alkalische Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Diese Lösung vorsichtig verdampft und im Exsickator vollständig getrocknet, liess eine reichliche Salzmasse zurück, die aus fast reinem NH_4Cl bestand. Die ganze gepulverte Masse mit absolutem Alkohol behandelt, ergab ein Filtrat, das nach dem Verdunsten des Alkohols im Vakuum nur ganz geringe Mengen zurückliess, die mit Kalilauge erwärmt, zuerst einen Geruch nach Häringslake schliesslich nach reinem Ammoniak auftreten liessen.

Der Destillationsrückstand wurde dann mit 100,0 g Soda versetzt und die Masse zum dritten Male destillirt. Das in Salzsäure aufgefangene alkalische Destillat, ebenfalls wieder 5 Liter, wurde zur Trockne gebracht, und die gepulverte staubtrockene Masse mit kaltem, absolutem Alkohol behandelt. In den Alkohol gingen nur geringe Mengen des Salzes hinein, die nach dem Verdunsten des Alkohols mit Kalilauge vorsichtig erwärmt, ebenfalls zuerst den Geruch nach Häringslake dann nach reinem Ammoniak entwickelten.

Der in der Destillirblase gebliebene Rückstand wurde nun mit Salzsäure schwach angesäuert und dann mit 0,5%iger Salzsäure kurze Zeit im Sieden erhalten, dann heiss filtrirt, und das Filtrat zur Sirupkonsistenz eingeengt. Dieses eingedampfte Extrakt wurde mit 96%igem Alkohol am Rückflusskühler wiederholt ausgekocht. Die vereinigten, schwach sauren,

[1]) „Vereinbarungen" I S. 34.

alkoholischen Filtrate wurden nach dem Abdestilliren des Alkohols mit etwas Wasser verdünnt, und diese wässerige Flüssigkeit dann mit Aether geschüttelt. Nachdem sich beide Schichten wieder getrennt hatten, hatten sich in der wässerigen Lösung teils krystallinische, teils amorphe Massen abgeschieden, die sich allmählich an der Trennungsschicht anreicherten. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Filtrirpapier eben abgetrocknet und dann mit warmem Alkohol behandelt. Aus dem alkoholischen Filtrate schieden sich beim Abdunsten des Alkohols kleine seidenglänzende Kryställchen ab, die durch folgende Reaktionen als Leucin identifizirt wurden:

Die Krystalle vorsichtig mit Salpetersäure auf einem Platindeckel verdunstet, hinterliessen eine weisse Salzmasse, die mit einigen Tropfen Natronlauge erwärmt, sich allmählig braun färbte. Bei stärkerem Erhitzen über einer kleinen Flamme ballte sich das ganze zu einem Tropfen zusammen, der sich auf dem Platindeckel hin und her bewegte ohne denselben zu benetzen. (Leucin-Probe nach Scherer).

Die vom warmem Alkohol nicht gelösten Massen lösten sich fast vollständig in alkoholischem Ammoniak auf und wurden deshalb daraus umkrystallisirt. Die geringe Menge der erhaltenen Krystalle gab folgende Reaktionen:

Einige Kryställchen in einem Reagensrohr in einem cc Wasser gelöst, einige Tropfen Millon's Reagens zugesetzt und gekocht, entstand eine intensiv rot gefärbte Flüssigkeit, die allmählig einen roten Niederschlag absetzte (Hofmann's Probe auf Tyrosin).

Eine andere Menge der Krystalle mit Salpetersäure auf einem Platindeckel zur Trockne verdampft, liess eine gelbe Salzmasse zurück, die mit Natronlauge in ein schmutziges rot überging. (Scherer's Tyrosinprobe). Wir haben es also hier offenbar mit Leucin und Tyrosin zu thun.

In den Aether war beim Ausschütteln aus saurer Lösung nichts, oder so gut wie nichts hineingegangen. Die wässerige Flüssigkeit, nach dem Entfernen des Leucins und Tyrosins mit Soda alkalisch gemacht und abermals mit Aether geschüttelt, gab auch nunmehr nichts an den Aether ab, was man eventuell

als Ptomain hätte ansprechen können. Auch ein Behandeln der vom Aether getrennten, wieder angesäuerten wässerigen Flüssigkeit nach der Brieger'schen Methode verlief erfolglos.

Es geht hieraus hervor, dass eigentliche Fäulnisalkaloide in nachweisbarer Menge in der 16 Tage alten Lebermasse noch nicht vorhanden waren.

Zweiter Teil.

Eine ganze, fein zerhackte Pferdeleber, welche vier Monate lang im Laboratoriumskeller gestanden hatte, wurde folgendermassen verarbeitet:

Ein Teil derselben, etwa 1,5 Kilo, mit Wasser verrührt, mit Salzsäure schwach angesäuert, in einen Kolben gebracht und ein Dampfstrom durchgeleitet, liess ein Destillat übergehen, welch letzteres mit Kalilauge übersättigt und dann nochmals destillirt ein neues Destillat lieferte, in dem nunmehr deutlich Skatol und Indol wie folgt nachgewiesen werden konnten:

Einige cc. des Destillates mit Salzsäure versetzt und erwärmt färbten einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn kirschrot (Indol). Ein anderer Teil mit Salpetersäure und dann tropfenweise mit einer verdünnten Kaliumnitritlösung versetzt gab zuerst eine rote Lösung, und schliesslich fiel ein dunkelroter Niederschlag. (Nitroindolnitrat.)

Schwefelsäure färbte einige Tropfen des Destillates violettrot. (spricht für Skatol.)

Mit Pikrinsäure und Salzsäure in der Siedehitze versetzt, fielen rote Krystalle aus. Von einer Reinigung dieser Pikrate wurde Abstand genommen einesteils, weil die Ausbeute nicht gerade reichlich war, besonders aber deshalb, weil obige Reaktionen so scharf und deutlich waren, dass mit Sicherheit feststeht, dass Indol und Skatol nunmehr, d. h. nachdem völlige Zersetzung und Fäulnis der Leber eingetreten waren, sich gebildet hatten.

Der Rest der faulen Leber wurde direkt mit salzsäurehaltigem 96%igen Alkohol ausgekocht. Das saure, alkoholische Filtrat wurde nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Soda in geringem Ueberschuss versetzt. Durch diese Lösung wurde

sofort ein Dampfstrom geleitet, und das übergehende Destillat in gekühlten Vorlagen aufgefangen. Zu Anfang der Destillation setzte sich namentlich im oberen Teile des Kühlers eine weisse Krystallmasse an, die jedoch im weiteren Verlaufe der Destillation wieder verschwand. Das übergegangene Destillat entwickelte beim Ansäuren mit Salzsäure reichhaltige Gasblasen, die als Kohlensäure identifizirt wurden. Offenbar waren also die Krystalle, die sich im Kühler angesetzt hatten, das Karbonat einer flüchtigen Base, welches dadurch gebildet worden war, dass die bei der Neutralisation des sauren Extraktes mittelst Soda entstandene, in Kolben und Kühler befindliche freie Kohlensäure mit den beim darauffolgenden Erwärmen und Dampfeinleiten frei werdenden Basen, sofort wieder Karbonat lieferte, das sich dann im Kühler eine Weile festsetzen konnte.

Das mit Salzsäure schwach angesäuerte Destillat also wurde zunächst auf dem Wasserbade vorsichtig eingeengt und schliesslich im Vakuumexsickator zur Trockne gebracht. Es restirte eine weisse Salzmasse, die mit Kalilauge erwärmt neben Ammoniak ein widerlich riechendes brennbares Gas entwickelte.

Die trockene Masse wurde nun fein gepulvert und mit kaltem, absolutem Alkohol extrahirt. Das abfiltrirte, ungelöst gebliebene Salz bestand aus fast reinem NH_4Cl. Das alkoholische Filtrat im Vakuum auf ein viertel seines Volumens eingeengt, liess mit Goldchlorid einen reichlichen Niederschlag fallen, weshalb die ganze Lösung mit überschüssiger Goldchloridlösung versetzt wurde. Der abfiltrirte Niederschlag löste sich ziemlich leicht in heissem Wasser und wurde daraus wiederholt umkrystallisirt. Das reine Golddoppelsalz krystallisirte in gestrickten Formen. Es wurde im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

Die Analysen dieses, sowie der späteren Gold- oder Platindoppelsalze, die alle Stickstoff und natürlich auch Chlor enthielten, wurden wie folgt ausgeführt:

Zur Bestimmung von Gold oder Platin wurde die Substanz einfach im bedeckten Porzellantiegel vorsichtig, schliesslich vor dem Gebläse, durch Glühen zerstört, und das rückständige Metall als solches gewogen.

Die Verbrennungen wurden zu Anfang bei geschlossenem Rohr durchgeführt; erst gegen Ende der Verbrennung wurde ein mässiger Luftstrom durchgesogen. Die Substanz selbst wurde im Schiffchen mit Bleichromat und Dichromat gemischt. Vorgelegt wurde eine reduzirte Kupferspirale. Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde analog verfahren, mit dem Unterschiede, dass anstatt Luft, von Anfang an Kohlensäure (aus Natriumbikarbonat) durch das Rohr geleitet wurde.

Obiges im Vakuum getrocknetes Golddoppelsalz erlitt bei 105° getrocknet keinen Gewichtsverlust mehr, war also krystallwasserfrei.

0,1158 g. Substanz gaben 0,0572 g. Au = 49,39 % Au
0,1622 g. „ „ 0,08 g. „ = 49,32 „ „
0,3216 g. „ „ 0,1078 g. CO_2 = 9,14 % C = 0,0816 g. H_2O = 2,84 % H
Berechnet für $N(CH_3)_3HClAuCl_3$ = 49,42 % Au = 9,02 % C = 2,52 % H.

Obige Analysenzahlen stimmen also für das Golddoppelsalz des Trimethylaminchlorids. Es ist also diese Base trotz der weit vorgeschrittenen Fäulnis noch reichlich nachweisbar.

Der Destillationsrückstand von Trimethylamin (S 31 u. 32), wieder mit Salzsäure angesäuert gab mit Quecksilberchlorid, Jod-Jodkali und ähnlichen Alkaloidreagentien nur geringe Trübungen bis Fällungen, weshalb von einer weiteren Verarbeitung desselben Abstand genommen wurde.

Zehnter Versuch.

Erster Teil.

18 Kilo zerhacktes Pferdefleisch wurden in zwei Portionen im Laboratoriumskeller sich selbst überlassen. Die eine Portion wurde nach fünfmonatlichem Stehen verarbeitet (zweiter Teil) während die zweite nach 16 tägigem Stehen in Arbeit genommen wurde.

Nach 16 Tagen also wurde die schon stark faulig riechende, sauer reagirende Fleischmasse genau so, wie die Leber beim vorigen Versuche (erster Teil) behandelt.

Im ersten sauren Destillate konnten weder Skatol noch Indol nachgewiesen werden.

Das zweite (Zusatz von Magnesiumoxyd) und dritte Destillat (Zusatz von Soda) enthielten je vorwiegend reines Ammoniak, neben Spuren von alkylirten Aminen, welch letztere nur durch den typischen Geruch nachgewiesen oder vermuthet wurden.

Der mit Salzsäure angesäuerte und mit 0,5 %iger Salzsäure ausgekochte Destillationsrückstand wurde filtrirt, das Filtrat zur Sirupdicke eingedampft, dann mit 96 %igem Alkohol ausgekocht und vom Ungelösten abfiltrirt Nach dem Abdestilliren des Alkohols blieb ein Sirup zurück, aus dem sich beim Erkalten, reichlicher noch nach 24 stündigem Stehenlassen kleine Krystalle organischer Natur abschieden. Dieselben wurden auf einer Saugplatte abfiltrirt und mit etwas Alkohol gewaschen. Sie lösten sich ziemlich leicht in Wasser. Diese wässerige Lösung zeigte die Eigenschaft frisch gefälltes Kupferhydroxyd namentlich beim Erwärmen ziemlich reichlich zu lösen. Aus der filtrirten klaren Lösung schieden sich beim Erkalten schöne blaue Nadeln ab.

Die ganze Salzmasse wurde deshalb in derselben Weise behandelt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisirt und im Vakuumexsickator getrocknet und dann analysirt. Das Salz wurde in Wasser gelöst, einige Tropfen Salzsäure zugegeben, das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt und im Rose-Tiegel als Cu_2S gewogen:

0,3042 g. Substanz gaben 0.1044 g. Cu_2S = 27,41 % Cu
0,2432 g. „ „ 0,0838 g. „ = 27,51 „ „
Berechnet für $(CH_2NH_2COO)_2Cu + 1H_2O$ = 27,63 „ „

Diese Zahlen stimmen also für das Glycocoll-Kupfer. Das von Kupfer befreite Salz gab mit Eisenchlorid die, für die Aminosäuren charakteristische Rotfärbung, sowie mit Platinchlorid ein orangefarbenes Doppelsalz.

Die Mutterlauge vom Glycocoll, wie beim vorigen Versuch mit Aether behandelt, lieferte ebensowenig basische Produkte wie die Behandlung derselben nach dem Brieger'schen Prinzip.

Zweiter Teil.

Nach fünfmonatlichem Stehen war die Fleischmasse völlig verfault und bildete nunmehr eine weiche, alkalisch reagirende Masse.

Diese ganze Masse wurde wie beim vorigen Versuch mit Salzsäure schwach angesäuert und im Kolben durch Dampfeinleiten destillirt, bis etwa 10 Liter übergegangen waren.

Zum Nachweis von Skatol und Indol wurde ein Liter des Destillates mit Kalilauge nochmals der Destillation unterworfen. In diesem neuen Destillate konnten jene beiden Fäulnisprodukte ebenso deutlich wie beim vorigen Versuche nachgewiesen werden.

Die übrigen 9 Liter des ersten Destillates wurden mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen über frisch geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, liessen nach dem Abfiltriren des Chlorcalciums und Abdestilliren des Aethers ein äusserst widerlich riechendes, saures Oel zurück. Dasselbe liess sich nicht mit Wasser mischen, löste sich vielmehr in einem grossen Ueberschusse des Wassers, sowie leicht in Alkalilaugen und gab ausserdem mit Alkalikarbonat unter Aufbrausen klare Lösungen. Letztere Lösungen der Alkalisalze konnten selbst nach längerem Stehen im Vakuumexsickator nicht zum krystallisiren gebracht werden, vielmehr resultirte entweder eine sirupdicke Flüssigkeit oder eine seifenähnliche Masse.

Das saure Oel bestand offenbar aus einem Gemenge verschiedener Säuren, denn ein Versuch dieselben durch fraktioniren aus einem gewöhnlichen Fraktionirkolben zu trennen misslang, da das Thermometer während der ganzen Destillation von 150^0–195^0 fast beständig langsam stieg. Mit einem Linnemann'schen Apparate wurden schon bessere Resultate erzielt, und gelang es so fünf Fraktionen je innerhalb 2^0 bis 5^0 übergehend, aufzufangen. Sämmtliche Fraktionen waren stickstofffrei, reagirten sauer und rochen äusserst widerlich und ekelhaft. Mit Sodalösung gaben sie unter Aufbrausen Salzlösungen, die auch jetzt noch nicht krystallisirten. Diese Natriumsalzlösungen gaben mit Silbernitratlösung weisse krystallinische Niederschläge, die sich in heissem Wasser unter teilweiser Zersetzung wieder lösten, um sich beim Erkalten wieder krystallinisch auszuscheiden. Diese Silbersalze wurden deshalb analysirt. Behufs ihrer Darstellung wurde folgendermassen verfahren:

Die betreffende Säure wurde mit soviel einer konzentrirten Sodalösung versetzt, dass das Ganze noch eben sauer reagirte.

Dann wurde in diese etwas verdünnte kalte Lösung tropfenweise und unter Umrühren eine 10 %ige Silbernitratlösung eingetragen, und zwar nur soviel Silbernitrat, dass etwa $^2/_3$ des Salzes respektive der Säure ausgefällt wurde. Der krystallinische Niederschlag wurde dann auf dem Filter abgesogen, mit Wasser ausgewaschen, zwischen Filtrirpapier abgepresst und zuletzt in braunen Flaschen (wegen der Lichtempfindlichkeit) im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Salze durch Erwärmen zu trocknen ging nicht an, da sie sich bei 60° unter Bräunung zersetzten.

Zur Silberbestimmung wurde das Salz durch vorsichtiges Glühen, schliesslich vor dem Gebläse zerstört, und das zurückbleibende Silber als solches gewogen. Bei den späteren Analysen wurde zur Kontrolle auch noch das bei der Verbrennung im Schiffchen zurückgebliebene Metall gewogen.

Die Verbrennungen wurden alle im Sauerstoffstrome durchgeführt.

Silbersalz der zwischen 158°—162° übergehenden Säure:

0,2596 g. Substanz gaben 0,1384 g. Ag = 53,31% Ag
0,2452 g. „ „ 0,131 g. „ = 53,67 „ „
0,3250 g. „ „ 0,1240 g. H_2O = 4,23% H u. 0,3074 g. CO_2 = 25,8% C
0,3880 g. „ „ 0,1486 g. „ = 4,25 „ „ „ 0,3690 g. „ = 25,93 „ „

Da für diese Zahlen keine Formel aufgestellt werden kann, so wurde das Salz durch Umkrystallisiren gereinigt und gab dann folgende, von den vorigen wenig verschiedenen Daten:

0,5824 g. Substanz gaben 0,2038 g. H_2O = 4,29% H u. 0,5494 g CO_2 = 25,73% C

Silbersalz der zwischen 164°—166° übergehenden Säure:

0,2522 g. Substanz gaben 0,1326 g. Ag = 52,53% Ag
0,1668 g. „ „ 0,0876 g. „ = 52,52 „ „
0,3774 g. „ „ 0,1412 g. H_2O = 4,13% H u. 0,3684 g. CO_2 = 26,62% C
0,5218 g. „ „ 0,1950 g. „ = 4,15 „ „ „ 0,5092 g. „ = 26,61 „ „

Auch für diese Zahlen lässt sich keine Formel aufstellen. Die Prozentzahlen der drei analysirten Salze liegen zwischen denen des butter- und baldriansauren Silbers,

Silberbutyrat hat 55,36% Ag. 3,61% H und 24,62% C.
Silbervalerianat „ 51,63 „ „ 4,34 „ „ „ 28,71 „ „

Es kann deshalb angenommen werden, dass die beiden Fraktionen Gemenge von Butter- und Valeriansäuren sind. In der ersten Fraktion (158°—162°) scheint Buttersäure, in der

zweiten (164°—166°) scheint Valeriansäure vorzuherrschen. Ferner ist wohl die Annahme berechtigt, nicht nur bei diesen, sondern auch bei allen anderen noch zu besprechenden Säuren, dass die einzelnen Fraktionen nicht nur Gemenge zweier oder mehrerer Säuren sind, sondern dass auch noch die einzelnen Säuren sowohl als normale als auch als Iso-Verbindung vorhanden sind. Hieraus erklärt sich auch einerseits die Schwierigkeit beim Fraktioniren und, dass die Siedepunkte weder für die normalen noch für die Isosäuren stimmen, andrerseits aber auch die Schwierigkeit, reine Silbersalze durch Umkrystallisiren zu erhalten.

Silbersalz der zwischen 167°—169° übergehenden Säure:

0,2141 g. Substanz gaben 0,1111 g Ag = 51,9% Ag

0,5298 g. „ „ 0,2114 g H_2O = 4,43% H u 0,5554 g. CO_2 = 28,59% C

Silbersalz der zwischen 170°—175° übergehenden Säure:

0,3536 g. Substanz gaben 0,1828 g. Ag = 51,7% Ag.

0,1952 g. „ „ 0,1004 g. „ = 51,91„ „

0,5554 g. „ „ 0,2212 g. H_2O = 4,42% H u. 0,5798 g. CO_2 = 28,47% C.

Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$ = 51,63% Ag — 4,34% H — 28,71% C.

Diese Daten stimmen also für die Silbersalze der Baldriansäure Der grosse Unterschied der Siedepunkte spricht auch hier wieder für ein Gemenge von isomeren Säuren.

Da die Fraktion von 170°—175° ziemlich reichlich vorlag (etwa 5,0 g. der reinen Säure), so wurden noch einige qualitative Versuche damit, respektive mit dem Natriumsalz gemacht.

Die konzentrirte Natriumvalerianatlösung gab weder mit Chlorbaryum noch mit Chlorcalcium krystallisirende Salze, vielmehr blieben die Lösungen auch nach längerem Stehen im Exsickator immer flüssig. Zinksulfat gab mit der etwas verdünnten Lösung sofort fettig-glänzende Krystallabscheidung. Kupfersulfat fällte die konzentrirte Lösung ebenfalls. Waren beide Lösungen jedoch genügend verdünnt, so blieben sie beim Vermischen klar. Beim Erwärmen dieser Mischung schied sich ein weisses Salz ab, das sich beim Erkalten fast völlig wieder löste. Diese Mischung durch Eindampfen zu konzentriren ging also nicht an. Sie wurde deshalb in einen Vakuumexsickator gebracht. Nach einigen Tagen hatte sich an der Oberfläche eine Krystallhaut gebildet, die abfiltrirt wurde. Die Mutterlauge abermals in den Exsickator gebracht, liess nunmehr kleine, gleichmässige, wohl

ausgebildete grüne Krystalle auskrystallisiren; dieselben waren vollkommen frei von Schwefelsäure, wurden durch heisses Wasser unter Abscheidung eines weissen Salzes zersetzt, welch letzteres sich beim Erkalten der möglichst verdünnten Lösung fast vollkommen löste. Kaltes Wasser löste die grünen Krystalle äusserst langsam.

Silbersalz der zwischen 189°—195° übergehenden Säure:

Da etwas über 5.0 g. von diesem Salze erhalten wurden, so wurde dasselbe durch Umkrystallisiren gereinigt. Aber schon beim Lösen in kochendem Wasser zersetzte sich das Salz zum grössten Teil, so dass die endgiltige Ausbeute kaum 1,0 g betrug:

0,3246 g. Substanz gaben 0,1572 g. Ag = 48,43% Ag
0,2983 g. „ „ 0,144 g „ = 48,28 „ „ u. 0,1367 g H_2O = 5,11% H
und 0,3526 g CO_2 = 32 24% C

Berechnet für $C_6H_{11}O_2Ag$ = 48,5% Ag und 4,97% H und 32,19% C.

Die Analysenzahlen stimmen für das Silbersalz der Kapronsäure. Valerian- und Kapronsäure sind also sicher hiedurch als Fäulnisprodukte nachgewiesen.

Der den einzelnen Säuren anhaftende, äusserst ekelhafte Geruch scheint weniger von diesen selbst herzurühren, als vielmehr von anderen Körpern, die die Säuren in relativ geringer Menge begleiten und von denselben durch Destillation nicht zu trennen sind.

Der salzsaure Destillationsrückstand von den abdestillirten Säuren wurde noch heiss filtrirt, und das Filter mitsammt Inhalt mit heissem Wasser nachgewaschen. Das saure Filtrat wurde dann zum dicken Sirup eingedampft und dieser mehrmals in folgender Weise behandelt: Der Sirup wurde mit 96%igem Alkohol aufgekocht, vom Ungelösten abfiltrirt, das Filtrat vom Alkohol durch Destillation befreit, das erhaltene Extrakt wieder mit 96%igem Alkohol ausgekocht u. s. f.

Das schliesslich erhaltene alkoholische, dünne Extrakt wurde mit Natriumkarbonat in geringem Ueberschusse versetzt, die ganze Masse im Dampfstrome destillirt und das alkalische Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Wie beim vorigen Versuche so wurden auch hier wieder im Kühler die Karbonatkrystalle beobachtet.

Das schwach saure d. h. angesäuerte Destillat wurde in derselben Weise wie das analog gewonnene des vorigen Versuches behandelt (S 32). Das schliesslich erhaltene, reine, in gestrickten Formen krystallisirende Golddoppelsalz gab folgende Analysendaten:

0,2408 g. Substanz gaben 0,1188 g. Au = 49,34% Au
0,1790 g. „ „ 0,0882 g. „ = 49,28 „ „
0,3336 g. „ „ 0,081 g. H_2O = 2,71% H u. 0,1097 g. CO_2 = 8,92% C
Berechnet für: $N(CH_3)_3HClAuCl_3$ = 49,42% Au — 2,52% H — 9,02 „ „

Also hat sich auch hier wieder nach fünfmonatlicher Fäulnis Trimethylamin in reichlichen Mengen angesammelt.

Der Destillationsrückstand vom Trimethylamin, mit Salzsäure wieder schwach angesäuert, wurde noch zweimal wie oben beschrieben mit 96%igem Alkohol aufgenommen und wieder zum Sirup verdampft. Die endlich erhaltene alkoholische Flüssigkeit wurde nunmehr mit einer warmen, alkoholischen Bleiacetatlösung gefällt und der Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat wurde durch Destillation und nachherigem längeren Erhitzen auf dem Wasserbade unter Zugabe von wenig Wasser vollständig vom Alkohol befreit, dann aus der wässerigen Lösung das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, der Schwefelwasserstoff durch Erhitzen verjagt und dann die bleifreie Lösung mit 96%igem Alkohol wieder aufgenommen. In dieser alkoholischen Lösung erzeugte eine alkoholische Quecksilberchlorid-Lösung direkt keinen Niederschlag. Erst nach einigem Stehen hatten sich Abscheidungen zu Boden gesetzt, die nach 12 Stunden abfiltrirt, in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurden. Nach dem Abfiltriren des Quecksilbersulfids schieden sich aus der stark eingeengten Lösung beim Erkalten im Exsickator schöne lange Nadeln ab, die im Wasser sehr leicht löslich, aber an der Luft sehr beständig waren. Mit Platinchlorid fiel aus der wässerigen Lösung ein reichlicher Niederschlag der sich beim Erwärmen wieder löste und sich dann beim Erkalten der Lösung als schöne Krystalle abschied.

Die ganze Krystallmasse wurde deshalb von der Mutterlauge getrennt in Wasser gelöst und mit überschüssigem Platinchlorid versetzt. Das erhaltene Platin-Doppelsalz wieder-

holt aus Wasser umkrystallisirt und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet gab folgende Analysenzahlen:

I 0,2778 g. Substanz gaben 0,1082 g. Pt = 38,95 % Pt
II 0,3042 g. „ „ 0,1187 g. „ = 39,02 „ „
III 0,2814 g. „ „ 0,082 g. H_2O = 3,23 „ H u. 0,103 g. CO_2 = 9,98 % C
IV 0,2938 g. „ „ 0,0787 g. „ = 2,97 „ „ „ 0,1095 g. „ = 9,85 „ „
V 0,3376 g. „ „ bei B 723 mm u. T 23,5° — 17,6 cc N = 5,58 „ N
VI 0,4742 g. „ „ „ „ 721 „ „ „ 22,0° — 24,8 „ „ = 5,61 „ „

	Gefunden						Berechnet für
	I	II	III	IV	V	VI	$C_4H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4$
Pt	38,95	39,02					39,14 %
H			3,23	2,97			2,84 „
C			9,98	9,85			9,65 „
N					5,58	5,61	5,64 „

Der Rest des Platinsalzes wurde in Wasser gelöst und das Platin mit Schwefelwasserstoff entfernt. Das zur Trockne verdampfte Filtrat wurde in zwei Hälften geteilt, deren eine in Wasser gelöst zu unten beschriebenen Reaktionen verwendet, während die zweite aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und im Vakuumexsickator getrocknet wurde. Die erhaltenen Krystalle reichten gerade zu einer Chlorbestimmung:

0,2174 g. Substanz gaben 0,3860 g. AgCl = 43,90 % Cl;
Berechnet für $C_4H_{12}N_2 . 2HCl$ = 44,01 % Cl.

Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes gab folgende Reaktionen:

Phosphorwolframsäure = weisser Niederschlag
Phosphormolybdänsäure = gelber „
Pikrinsäure = gelbe Krystalle
Kaliumwismutjodid = braunroter Niederschlag
Goldchlorid = krystallinischer „
Tannin = Trübung
Bromwasser = „ bis Fällung.

Die Analysendaten stimmen also für das salzsaure Salz der Base $C_4H_{12}N_2$, respektive dessen Platinchlorid-Doppelsalz, und dürfte dieselbe, wenn man noch die Reaktionen berücksichtigt, wohl mit dem Brieger'schen Putrescin identisch sein.

Durch das Auffinden dieser Base ist also festgestellt, dass, wenn man die Fäulnis nicht begünstigt, wie etwa durch Stehenlassen der betreffenden Objekte bei Brütetemperatur, Einimpfen

von Fäulnisbakterien etc.; die basischen Fäulnissprodukte noch relativ spät nachweisbar sind, während, wie Brieger gezeigt hat, wenn man die Fäulnis begünstigt die Ptomaine bereits nach 2 bis 3 Tagen auftreten und nach etwa 8 bis 10 Tagen nicht mehr nachweisbar, also schon weiter zersetzt sind.

Elfter Versuch.

Zu diesem letzten Versuche wurden etwa 15 Kilo Pferdedärme von Fett befreit, gewaschen und grob zerschnitten im Laboratoriumskeller achtzehn Tage lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit waren dieselben der Zersetzung völlig anheimgefallen.

Die ganze Masse wurde deshalb mit etwas Wasser verrührt, mit Salzsäure schwach angesäuert und dann im Dampfstrome 10 Liter abdestillirt. Zu Anfang der Destillation entwich reichlich Schwefelwasserstoff, dann destillirte eine übelriechende, etwas trübe Flüssigkeit über. Ein Liter des Destillates wurde wie bei Versuch 9 beschrieben, zum Nachweis von Indol und Skatol behandelt. Die dort angeführten Reaktionen traten auch bei diesem Destillate, wenn auch nicht so scharf, ein, sodass behauptet werden darf, dass in dem vorliegenden Material sich bereits nach 18 Tagen jene Körper gebildet hatten.

Der grössere Rest des ganzen Destillates wurde mit Aether ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine ölige, saure, äusserst widerlich riechende Flüssigkeit zurück, die dieselben Eigenschaften besass, wie das beim vorigen Versuch auf analoge Weise erhaltene Oel.

Mittelst des Linnemann'schen Apparates konnten zwei Fraktionen dieses Oeles aufgefangen werden, deren eine zwischen 154—156°, und deren zweite zwischen 165—170° überging. Aus diesen Säuren wurden, wie beim vorigen Versuche beschrieben, Silbersalze dargestellt und diese analysirt. Das Silbersalz der ersten Fraktion lag so reichlich vor, dass es umkrystallisirt

werden konnte. Das umkrystallisirte Salz stellte glänzende Blättchen dar, die folgende Analysendaten gaben:

Silbersalz der zwischen 154° –156° übergehenden Säure:

0,1132 g. Substanz gaben 0,0624 g. Ag = 55,12% Ag
0,2487 g. „ „ 0,13,69 g. „ = 55,05 „ „ u. 0,0901 g. H_2O = 4,02% H
u. 0,2262 g. CO_2 = 24,81% C.
Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$ = 55,36% Ag u. 3,61% H u 24,62% C.

Mit Rücksicht auf Analysenzahlen und Siedepunkt der freien Säure darf man hier wohl Buttersäure annehmen und zwar die Isoverbindung.

Silbersalz der zwischen 165°—170° übergehenden Säure:

0,1416 g. Substanz gaben 0,0736 g. Ag = 51,98% Ag
0,3162 g. „ „ 0,1646 g „ = 52,06 „ „ u. 0,1252 g. H_2O = 4,4% H
u. 0,3266 g. CO_2 = 28,17% C.

Nach dem Umkrystallisiren des Salzes wurden folgende Werthe gefunden:

0,3824 g. Substanz gaben 0,1984 g. Ag = 51,93% Ag u 0,153 g. H_2O = 4,48% H
u. 0,3952 g. CO_2 = 28,21% C.

Diese Zahlen stimmen annähernd für das Silbersalz der Valeriansäure (siehe S. 36). Jedoch scheint auch hier noch ein Gemenge von zwei Säuren, Valerian- und Buttersäure, vorzuliegen, die sich weder durch Fraktionen der reinen Säuren, noch durch Umkrystallisiren ihrer Silbersalze trennen lassen.

Der ekelhafte Geruch, der auch diesen Säuren anhaftete, scheint auch hier von geringen Mengen anderer Körper herzurühren.

Der heiss filtrirte saure Destillationsrückstand wurde zunächst zum dünnen Extrakt eingedampft, und dieses, wie beim vorigen Versuche beschrieben, wiederholt mit Alkohol aufgenommen und wieder eingedampft. Das schliesslich restirende Extrakt wurde mit Natriumbikarbonat in geringem Ueberschuss versetzt und dann im Dampfstrome destillirt. Das in Salzsäure aufgefangene Destillat wurde ebenso wie beim vorigen analogen Versuch behandelt, und aus dem in absolutem Alkohol löslichen Salze Gold-Doppelsalze dargestellt. Das aus Wasser umkrystallisirte

Chloraurat repräsentirte sich ebenfalls als federförmige Gebilde (gestrickte Formen), die folgende Analysendaten gaben:

0,3048 g. Substanz gaben 0,1506 g. Au = 49,41% Au
0,3472 g. „ „ 0,0788 g. H_2O = 2,53 „ H u. 0,1134 g CO_2 = 8,89% C
Berechnet für $N(CH_3)_3$ H Cl . Au Cl_3 = 49,42 „ Au u. 2,52% H u. 9,02 „ „

Wir haben also hier zum dritten Male reichliche Mengen von Trimethylamin.

Aus dem, nach dem Ansäuren mit Salzsäure eingedampften und mit 96%igem Alkohol wiederholt aufgenommenen Destillationsrückstande von Trimethylamin konnten nach demselben Verfahren, das beim vorigen Versuche eingeschlagen worden war, keine weiteren Basen mehr isolirt werden.

Die Bedeutung der im Vorstehenden klargestellten Experimentaluntersuchungen.

Uebersieht man die gesammten Resultate der mannigfaltigen, oben beschriebenen Versuche, so ist folgende Zusammenfassung gestattet:

Vom Standpunkte des Nahrungsmittelchemikers aus ist es a priori nicht möglich für das „Verdorbensein" von Fleisch und Fleischwaren eine bestimmte chemische Charakteristik zu geben

Das Auftreten von Ptomainen, mit Ausnahme vielleicht der alkylirten Amine, ist nicht geeignet, eine beginnende Fäulnis zu konstatiren, da, wie gezeigt wurde, diese Produkte erst bei verhältnismässig vorgeschrittener Zersetzung auftreten.

Vollständig haltlos für die Beurteilung des Verdorbenseins von Fleisch ist der Nachweis von Skatol und Indol. Bei allen Versuchen (Versuch 11 ausgenommen) konnten diese Fäulnisprodukte nicht nachgewiesen werden, trotzdem doch für jeden Laien sofort klar sein musste, dass das vorliegende Objekt zum mindesten verdorben und ungeniessbar war. Der Nachweis von Skatol und Indol kann also als Erkennungsmittel einer **beginnenden** Fäulnis nicht in Betracht kommen.

Was nun der quantitative Nachweis von Ammoniak bei Beurteilung der Fäulnisfrage betrifft, so kann dieser allein ebenfalls nicht als Kriterium einer beginnenden Fäulnis betrachtet werden, da, wie in Versuch 4 bis 8 incl. bewiesen worden ist, die Ammoniakmengen ziemlich schwanken, d. h. dass bei beginnender Zersetzung dieselben in der Regel zuerst zu, dann wieder etwas abnehmen, um schliesslich wieder zuzunehmen. Immerhin kann aber das Verhältnis des Gesammtstickstoffes zu Ammoniakstickstoff in ein und derselben Ware eher Anhaltspunkte für den Grad der Zersetzung geben. Z. B beträgt bei Versuch 4 der Stickstoffgehalt 3,1 %, der Ammoniakgehalt in der frischen Ware 0,32 %, in der 4 Tage alten Ware dagegen schon 0,42 % Bei Versuch 5 stellt sich der Gesammtstickstoff auf 2,2 %, der Ammoniakgehalt in der frischen Ware auf 0,22 %, in der drei Tage alten Ware wieder schon auf 0,35 %. Bei Versuch 8 sind die Zahlenverhältnisse analog, nämlich: Gesammtstickstoff 2,0 %, Ammoniak im frischen Objekte 0,23 % und im drei Tage alten Objekte bereits 0,32 %.

Schwefelwasserstoff tritt, wie wir gesehen haben, nur bei den Umhüllungsmembranen des Verdauungsapparates (bei Därmen u. s. w.) auf, und ist, trotzdem der Geruch sehr intensiv ist, dessen Menge doch wohl ziemlich gering. Diese Erscheinung ist aber zur Erkennung einer beginnenden Zersetzung bei Wurstwaren und ähnlichen Fleischwaren geeignet.

Trimethylamin tritt ebenfalls schon bei beginnender Zersetzung auf, jedoch meist nur in so geringer Menge, dass seine Gegenwart nur durch den eigentümlichen Geruch bestätigt werden kann. Im weiteren Verlaufe der Fäulnis sind dann die Mengen schon beträchtlich grösser. Ein abweichendes Verhalten zeigen auch hier die Darmmassen, da bei denselben schon nach 16 tägigem Stehen grosse Mengen Trimethylamin erhalten wurden, während Leber und Muskelfleisch (Versuch 9 und 10) in derselben Zeit noch keine grössere Menge dieser Base aufzuweisen hatten.

Das Auftreten der flüchtigen Fettsäuren, **Butter-**, **Valerian-** und **Kapronsäure**, scheint auch schon mit einer tiefergehenden Zersetzung Hand in Hand zu gehen. Eine Aus-

nahme machen auch hier wieder die Darmmassen, bei denen schon nach kurzer Frist **Butter-** und **Valeriansäure** auftreten.

Die beim Lagern von Fleisch und Wurstwaren (mehr oder weniger Gemenge von Proteïnstoffen Fetten, Blut und entsprechenden tierischen Membranen) bei Berührung mit Luft unter normalen klimatischen Verhältnissen auftretenden Zersetzungserscheinungen lassen sich wohlberechtigt charakterisiren:

Im **ersten** Stadium kann man eigenartige, chemisch genau charakterisirte Zersetzungsprodukte noch nicht nachweisen, vielmehr ist in diesem Stadium die Ammoniakmenge des betreffenden Objektes etwas vermehrt. Aber gerade dieses Stadium ist es, welches vom Standpunkte des Nahrungsmittelchemikers aus zu verwerten ist.

Das **zweite** Stadium ist dasjenige, in welchem bereits geringe Mengen von **Aminbasen** der aliphatischen Reihe, speziell Trimethylamin auftreten, und in welchem sich aus den untersuchten Objekten **Amidosäuren**, wie **Glycocoll**, **Leucin** und **Tyrosin** isoliren liessen.

Im **dritten** Stadium schliesslich sind die Amidosäuren wieder verschwunden, statt deren haben wir aber nunmehr Fettsäuren, sowie vor allem Skatol und Indol, sämmtlich Körper, die bei den beiden ersten Stadien noch nicht vorhanden waren. Dann sind auch in diesem Stadium die Mengen der alkylirten Amine derart angereichert, dass dieselben mit Leichtigkeit isolirt werden können. Endlich haben wir auch noch durch das Auftreten wahrer Fäulnisalkaloide (hier Putrescin) in diesem Stadium den besten Beweis dafür, dass die Fäulnis und Zersetzung nunmehr eine vollständige ist.

Nach diesem Stadium geht dann, wie Brieger bewies, die Fäulnis weiter und zerstört auch die Ptomaine wieder, so dass die basischen Zersetzungsprodukte immer einfachere Körper werden, bis schliesslich nur mehr reines Ammoniak nachzuweisen ist.

Ein ganz verschiedenes Verhalten wie Fleisch und gewöhnliche Fleischwaren zeigen also die Därme. Wie gezeigt wurde ist es einmal das Auftreten von Schwefelwasserstoff, was

besonders charakteristisch für diese Materialien ist, dann aber auch das frühzeitige Auftreten von Skatol, Indol, grösseren Mengen von Trimethylamin und von Fettsäuren, zumal bei Leber und Muskelfleisch nach genau derselben Zeit alle diese Körper, ausgenommen Spuren von Trimethylamin, noch nicht vorhanden waren. Bei Vergiftungserscheinungen nach dem Genusse von verdorbenen Wurstwaren, wie überhaupt zur Beurteilung der letzteren, wird man vornehmlich sein Augenmerk auf den umhüllenden Darm, sowie die angrenzenden Partien zu richten haben, da, wie aus oben Gesagtem hervorgeht, gerade diese Teile es sind, die der Zersetzung am ehesten anheimfallen.

Endlich darf ausgesprochen werden, dass die Resultate der durch freiwillige Zersetzung von Proteinstoffen erhaltenen Produkte unstreitig Aufklärungen über die Molekularkonstitution der genuinen Eiweisskörper gegenüber den Hornstoffen (Keratin, Elastin, Epidermisbildung überhaupt) einschliessen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Prof. Dr. A. Hilger für die stets wohlwollende Unterstützung durch Rath und That bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.